

English Translation of JP 58-118824 A

claims:

[claim1] A method for producing polyester by reaction of an esterifiable derivative of an aromatic dicarboxylic acid component based on terephthalic acid with the alkylene glycol in the presence of a catalyst, wherein a reaction product of titanium tetrabutoxide with diethylene glycol is used as the ester interchange and polycondensation catalyst.

Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyester excellent in color and sanitarieness, by using a reaction product of titanium tetrabutoxide with diethylene glycol as an ester interchange/polycondensation catalyst in the production of a polyester.

CONSTITUTION: Titanium tetrabutoxide is reacted with ethylene glycol at a temperature of about 200° C for about 2hr under normal pressure. Then, the purpose polyester is obtained by reacting an esterifiable derivative of an aromatic dicarboxylic acid component based on terephthalic acid (e.g., dimethyl terephthalate) with an alkylene glycol (e.g., ethylene glycol, 1,4-butanediol) using the above-produced reaction product as an ester interchange/polycondensation catalyst. Here, the amount of the catalyst used is suitably about 5Wt5ppm (as titanium metal) of the polymer, which is smaller than that of conventional titanium compound catalysts.

BEST AVAILABLE COPY

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—118824

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 63/30

識別記号

厅内整理番号  
7919—4 J

⑯ 公開 昭和58年(1983)7月15日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

④ ポリエステルの製造方法

② 特 願 昭57—2400

③ 出 願 昭57(1982)1月11日

④ 発明者 石井公善

豊橋市牛川通四丁目1番地の2

三菱レイヨン株式会社内

⑤ 発明者 西古弘美

豊橋市牛川通四丁目1番地の2

三菱レイヨン株式会社内

⑥ 出願人 三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19  
号

⑦ 代理人 弁理士 吉沢敏夫

明細書

1. 発明の名称

ポリエステルの製造方法

2. 特許請求の範囲

テレフタル酸を主体とする芳香族ジカルボン酸のエステル形成性誘導体とアルキレングリコールとを触媒の存在下にて反応させてポリエステルを製造するにあたり、チタンテトラブトキシドとジエチレングリコールとを予め反応せしめて得られる反応生成物をエステル交換反応触媒及び重結合反応触媒として使用することを特徴とするポリエステルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は色調の良好な、衛生性に優れた芳香族ポリエステルの製造方法に関するものである。

芳香族ジカルボン酸とアルキレングリコールとを主たる構成成分とする芳香族ポリエス

テルはその物理的及び化学的性質が優れており、繊維、フィルム及び成形品等に広く利用されている。かかるポリエステルとして一般的に使用されているのはテレフタル酸を主たる酸成分とし、アルキレングリコールとしてエチレングリコールを使用したポリエチレンテレファラートである。これらのポリエステルの製造は、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとのエステル交換反応又は、テレフタル酸とエチレングリコールとのエステル化反応により得られる反応物を減圧下加熱して重結合されている。

いずれの場合も、エステル交換反応又は、重結合反応を進行させるために触媒が使用されているが、この触媒の種類及び添加量によって製造されるポリエステルの品質が異なるてくる。

一般的にはポリエチレンテレファラートの製造には、エステル交換触媒としてカルシウム化合物、亜鉛化合物、マグネシウム化合物、

マンガン化合物等が使用され、重結合触媒としてアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物等が使用されている。そしてこれらの使用合計量はポリマー中に金属として100 ppm以上使用されており、衛生的には十分満足出来るまでには到つていない。

またチタン化合物を触媒とする場合、その使用量は比較的少なくてよいが、エチレングリコールへの溶解性に乏しいため、酢酸、亜硫酸等の化合物にして溶解性を上げる等の試みがなされている。しかしながらこの場合酸による腐食が大きく、工業的には有利とは言えない。また反応速度的には改善されておらず、チタン金属として30 ppm以上の添加が必要であり、ポリマー色も黄味が強く、工業的には採用が難しいのが現状である。

本発明者はチタン触媒を微量添加しても反応速度が大きく、生産性に優れた色調の良好な衛生性に優れたポリマーの製造方法について鋭意検討した結果チタンテトラブトキシ

ドとジエチレングリコールとを反応して得られる反応生成物を触媒として使用することにより、極く微量の添加量にてエステル交換反応、及び重結合反応が進行すること、さらに白度が極めて良好なポリマーが得られることを見出し本発明に到達した。

即ち本発明はテレフタル酸を主体とする芳香族ジカルボン酸のエステル形成性誘導体とアルキレングリコールとを触媒の存在下にて反応させてポリエステルを製造するにあたり、チタンテトラブトキシドとジエチレングリコールとを予め反応せしめて得られる反応生成物をエステル交換反応触媒及び重結合反応触媒として使用することを特徴とするポリエステルの製造方法である。

本発明において用いられるテレフタル酸を主体とする芳香族ジカルボン酸のエステル形成性誘導体の代表例としてテレフタル酸ジメチルが挙げられる。なお本発明の実施に際しては全酸成分の50モル%以下の範囲で他の

酸成分を共重合させることが可能である。例えば全酸成分に対しイソフタル酸成分を5～20モル%、2-ナトリウムスルホイソフタル酸成分を2～10モル%、アジビン酸成分を5～20モル%の範囲で少なくとも一種共重合させることができる。この外他の酸成分をも共重合させることができる。

またアルキレングリコールとしてはエチレングリコール又は1,4-ブタンジオールが挙げられる。

本発明においてはエステル交換反応時及び重結合反応時の触媒としてチタンテトラブトキシドとジエチレングリコールとを予め反応せしめた反応生成物を用いることが大きな特徴であり、かかる反応生成物を用いることによりその使用量を従来使用されていたチタン化合物の使用量に比べ非常に少なくせしめることが可能となつたものである。しかも得られるポリマーの白色が極めて良好であり、優れた特徴を有する。

チタンテトラブトキシドとジエチレングリコールとの反応生成物の調製は特に固定されるものでないが常圧下200℃にて2時間加熱してやればよい。この場合ジエチレングリコール中のチタンテトラブトキシドの濃度は20～50重量%が好ましい。ジエチレングリコール中のチタンテトラブトキシドの濃度があまり小さいとポリエステルの反応時にポリマー中に取り込まれるチタンテトラブトキシドが少い代りに多量のジエチレングリコール成分がポリエステル中に取り込まれ、結果的に得られるポリマーの軟化点を低下させることになるのでチタンテトラブトキシドの濃度は大きい方が好ましい。

なお本発明においては上述のチタンテトラブトキシドとジエチレングリコールとの反応生成物を用いることによりチタン金属として微量の使用量ですむわけであるが、この場合チタン化合物をポリマーに対しチタン金属として5～15 ppmとなるように使用すること

で反応速度も大きく目的とする色調良好なポリマーが得られる。

本発明においては安定剤、触媒等衛生上問題無い範囲で添加しても差しつかえない。

以下実施例により本発明を具体的に説明する。なお実施例中ポリマー色調、ポリマー粘度( $\eta_{sp}^c$ )は下記方法によつた。

#### ポリマー色調：

カラーマシン(日本電子工業製)によるヘンター値(L, a, b)で示した。

#### ポリマー粘度( $\eta_{sp}^c$ )：

試料200mgを20ccのユークレゾール浴槽に溶かし、これにてウベローデ粘度計にて測定した。

#### 実施例 1

(1) チタンテトラブトキシドとジエチレングリコールとの反応生成物の製造精留等の付いた500ccの3つロフラスコにチタンテトラブトキシドを100g、エチレングリ

味の少いポリマーであつた。

#### 比較例

触媒としてチタンテトラブトキシド15gをそのまま添加した以外は、実施例1と同様に実施した。99gのメタノールが留出するのに約40分を要した。また得られたポリマーの品質は $\eta_{sp}^c$ が1.625、ジエチレングリコールが0.73重吸率、L値が6.13、a値が-0.5、b値が0.9と貴味の少いポリマーとなつた。

#### 実施例 2

テレフタル酸ジメチル270g、イソフタル酸ジメチル30g、及びエチレングリコール220gさらに実施例1の(1)にて調製した反応液60gを添加して実施例1と同様にしてエステル交換反応を実施した。99gのメタノールが留出するのに125分を要した。得られた反応物を重組合釜に移液して実施例

コール100gをそれぞれ添加し、200℃に昇温し2時間反応させ、無色透明の反応溶液を得た。

#### (2) ポリエチレンテレフタレートの製造

テレフタル酸ジメチル300g、エチレングリコール220g、触媒として、上記(1)の反応生成物を30g(チタン金属として21g)をそれぞれ1ccの精留塔の付いたエステル交換釜に投入し、150~240℃まで加熱して副生していくメタノールを系外に取り出した。99gのメタノールが留出するのに120分を要した。次に得られたエステル交換反応物を1ccの重組合釜に移液し、240~280℃に昇温しながら圧力を常圧から0.1 torrまで減圧して、2時間重組合を実施した。得られたポリマーは冷却水中を通してチップ化した。

ポリマーの品質は $\eta_{sp}^c$ が1.625、ジエチレングリコールが0.73重吸率、L値が6.13、a値が-0.5、b値が0.9と貴味

と同様にし240分間重組合を実施した。得られたポリマーの品質は $\eta_{sp}^c$ が1.718、ジエチレングリコールが1.46重吸率、L値が8.00、a値が-1.2、b値が0.1と貴味の少いポリマーであつた。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人 弁理士 吉川敏夫

